

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC978 U.S. PRO
09/901122
07/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月10日

出願番号

Application Number:

特願2000-207828

出願人

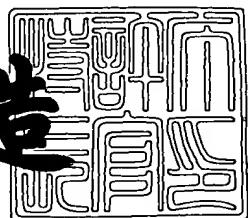
Applicant(s):

昭和電工株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3040346

【書類名】 特許願
 【整理番号】 11H120132
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01B 1/06
 H01G 9/00
 C08L 33/04

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式
 会社 総合研究所内

【氏名】 武内 正隆

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式
 会社 総合研究所内

【氏名】 内條 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式
 会社 総合研究所内

【氏名】 西岡 綾子

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目-13-9

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094237

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目-13-9

【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9702281
【ブルーフの要否】 要

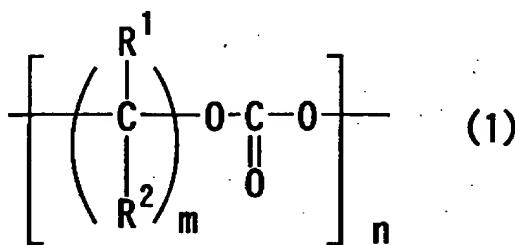
【書類名】明細書

【発明の名称】重合性化合物及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される分岐型カーボネート構造を部分構造として有する高分子化合物及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質。

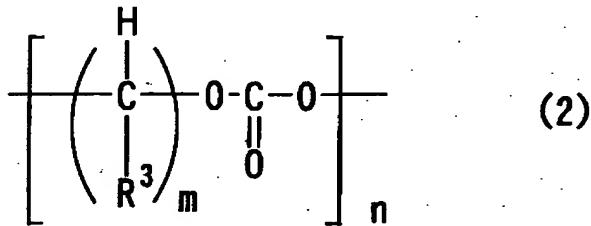
【化1】



(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

【請求項2】一般式(2)で表される分岐型カーボネート構造を部分構造として有する高分子化合物及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質。

【化2】

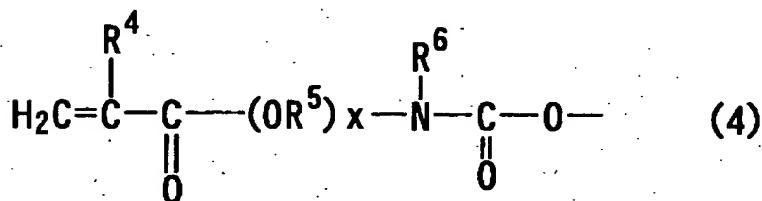
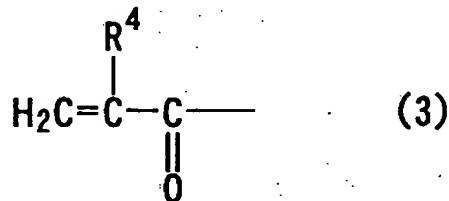


(式中、R³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。同一分子中に存在する複数のR³、m及びnは、同一

でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数の R^3 がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

【請求項3】請求項1または2記載の分岐型カーボネート構造と下記の一般式(3)及び/または一般式(4)で示される重合性官能基とを有する重合性化合物の重合体である高分子固体電解質。

【化3】



(式中、 R^4 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し； R^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 R^5 は2価基を表し、ヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 x は0または1を示す。但し、同一分子中に存在する複数の R^4 、 R^5 、 R^6 及び x は、同一でも異なってもよい。)

【請求項4】重合性化合物の重量平均分子量が100以上3000以下である請求項3に記載の高分子固体電解質。

【請求項5】重合性化合物が室温において液体で、その粘度が5000mPa・s(25℃)以下である請求項3または4に記載の高分子固体電解質。

【請求項 6】少なくとも一種の有機溶媒を含む請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項7】請求項3、4、5のいずれかに記載の少なくとも一種の重合性化合物。

物及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質用重合性組成物。

【請求項8】少なくとも一種の有機溶媒を含む請求項7記載の高分子固体電解質用重合性組成物。

【請求項9】粘度が6.0mPa·s(25°C)以下である請求項8に記載の高分子固体電解質用重合性組成物。

【請求項10】請求項7に記載の重合性組成物を重合して得られる高分子固体電解質。

【請求項11】請求項8に記載の重合性組成物を重合して得られる高分子固体電解質。

【請求項12】請求項9に記載の重合性組成物を重合して得られる高分子固体電解質。

【請求項13】電解質塩がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩から選ばれる少なくとも一種の電解質塩であることを特徴とする請求項1、2、10、11または12のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項14】電解質塩がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩から選ばれる少なくとも一種の電解質塩であることを特徴とする請求項7、8または9のいずれかに記載の高分子固体電解質用重合性組成物。

【請求項15】有機溶媒が炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類、アミド類から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒であることを特徴とする請求項6、11または12のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項16】有機溶媒が炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類、アミド類から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒であることを特徴とする請求項8または9に記載の高分子固体電解質用重合性組成物。

【請求項17】請求項1乃至6、10乃至13または15のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池。

【請求項18】電解質塩としてLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、またはLiN(A-SO₂)₂ (式中、Aは炭素数1以上10以下のパーカルオロアルキル

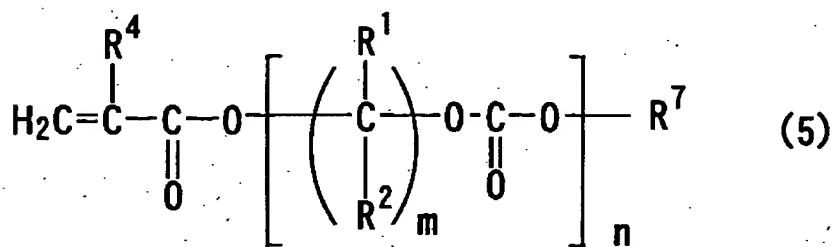
基を表す。) からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いるリチウム一次またはリチウム二次電池であることを特徴とする請求項17記載の電池。

【請求項19】請求項1乃至6、10乃至13または15のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項20】請求項1乃至6、10乃至13または15のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【請求項21】一般式(5)

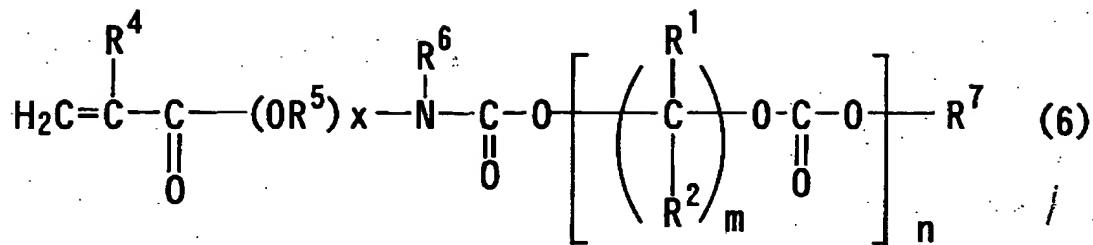
【化4】



(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。R⁴は水素または炭素数が1～10のアルキル基を表わし、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁷は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、R⁴、R⁷、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。) で示される重合性化合物。

【請求項22】一般式(6)

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 m は3～10の整数であり、 n は1～500の整数を示す。 x は0または1を示す。 R^4 は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基を表わし、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 R^7 は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。 R^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 R^7 は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。同一分子中に存在する複数の R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 m 及び n は、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数の R^1 及び R^2 がすべて同時に水素原子の場合を除く。)で示される重合性化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は各種電気化学素子に有用な、分岐型カーボネート基を主成分とする高分子化合物と電解質塩とを含む高イオン伝導性の高分子固体電解質、該高分子固体電解質を得る為の重合性化合物及び重合性組成物、該高分子固体電解質を用いた電池、電気二重層コンデンサ、エレクトロクロミック素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯機器の普及に伴い、各種電池や電気二重層コンデンサ等の蓄電素子の軽量化が進み、生産高も急激に増えている。さらに最近環境面で期待されているハイブリッド自動車や電気自動車等が今後普及していくには、上記蓄電素子の大型化、高性能化が望まれている。電池の中では特にLi一次電池やLiイオン二次電池のような非水系電池がその高電圧、高エネルギー密度という特徴から伸びている。また、高比表面積の活性炭電極を分極性電極に用いた電気二重層コンデンサもその高パワー密度という特徴から伸びている。

【0003】

また、表示材料についても平面化、薄型化が注目され、液晶、有機EL、エレクトロクロミック（ECD）素子の改良が盛んに行われている。この中でECD素子は電気化学反応による色変化で、自発光ではなく、応答速度も遅いが、メモリー性がある為、表示素子というより、遮光ガラス等独自のニーズで注目されている。

【0004】

これら蓄電素子やECD素子は電気化学反応を利用してお、用いられる電解質材料の高性能化が望まれている。これら電解質材料の要求特性としては、高イオン伝導度、広い電気化学的安定範囲、各種電極への含浸性、耐熱性、耐環境性、安全性等が挙げられる。現在、特に非水系蓄電素子であるLi（イオン）電池や非水系電気二重層コンデンサが高電圧、高エネルギー密度として注目されているが、これらに用いられる電解質材料はイオン伝導性を改善すること、高電圧使用に耐えうるように電気化学的安定範囲がひろいこと、各種電極材料と複合しやすいこと、安全性に優れていること等が特に要求される。

【0005】

近年、従来の液体系電解質の欠点である液漏れや揮発による安全性及び信頼性低下を改善する為に、電解質塩を高分子等で固体化した高分子固体電解質が注目されている。例えば、高分子にポリエーテル鎖を導入した高分子固体電解質（特開平4-211412号公報等）が挙げられる。これら高分子固体電解質は安全性、安定性は向上するものの、イオン伝導性の低下や各種電極材料との複合性悪化が問題となり、各種電気化学素子に使用する場合に取り出し電流が小さいというような

問題を残していた。

【0006】

このような高分子固体電解質の問題を解決する為に、本発明者らはカーボネット構造を有する高分子を用いた高分子固体電解質及び該高分子固体電解質を得るための重合性化合物及び重合性組成物を提案した（例えば、特開平11-149823号公報、特開平11-149824号公報）。

特開平1-311573号公報には、活性水素原子を有さない側鎖を結合した高分子を高分子固体電解質として用いた電気化学装置が記載されており、当該高分子としてメタクリレート末端キャップーポリ(エチレンエーテルカーボネット)が例示されている。

【0007】

特開平9-147912号公報には、特開平1-311573号公報と同様のメタクリレート末端キャップーポリ(アルキレン(エーテル)カーボネット)とメタクリレート末端キャップーポリエーテルとの共重合体を用いることにより柔軟性と剛直性を併せもち、アルカリ金属電極との密着性及び界面抵抗を改善した高分子固体電解質が記載されている。

【0008】

特開昭62-30147号公報、特開昭62-30148号公報にも特定の構造を有するポリアルキレンカーボネットを用いた高分子固体電解質が開示されている。これらは有機溶媒や電解質塩の相溶性を高め、機械物性も改良している。

【0009】

カーボネット構造は誘電率が高い為に電解質塩の溶解性、各種有機溶媒との相溶性を改善し、高分子固体電解質としてのイオン伝導度が改善される。また、電気化学的安定範囲も広く、素子の高電圧化に適している。しかしながらカーボネット構造を有する高分子は従来から高分子固体電解質に用いられてきたポリエーテル系高分子に比べて粘度が高く、各種電極材料との複合性が劣るという欠点を有していた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明では誘電率が高く、高イオン伝導度であり、電気化学的安定性の高いカーボネット系高分子の加工性、電極との複合性を改善し、高イオン伝導度で耐久性、電気化学的安定性、加工性、安全性、信頼性に優れた高分子固体電解質を提供することを目的とする。

また、本発明は、前記カーボネット系高分子固体電解質を使用することにより、薄膜化が容易であり、作動電圧が広く、高容量、高電流で作動でき、高寿命で信頼性、加工性に優れた一次電池及び二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

さらにまた、本発明は上記カーボネット系高分子固体電解質を使用することにより出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で、高寿命で信頼性に優れる電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【0012】

さらにまた、本発明は上記カーボネット系高分子固体電解質を使用することにより加工性が良好で、応答速度が速く、高寿命で信頼性に優れるエレクトロクロミック素子を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、カーボネット鎖に分岐鎖を導入することにより、カーボネット系高分子を低粘性化させ、加工性に優れた高分子固体電解質が得られることを見出した。また、分岐鎖を導入したカーボネット系高分子は溶媒等で希釈し低粘性化する場合も、単独での低粘性化以上に効果を発揮する。これは分岐鎖を導入することにより、高分子間での相互作用が減少することによると推定される。

【0014】

また、本発明者らは分岐型カーボネット鎖を有する低分子量の重合性化合物を重合することにより各種電気化学素子の電極材料との複合性に優れた高分子固体電解質が得られることを見出した。

【0015】

さらに上記高分子固体電解質を用いることにより、作動電圧が広く、高容量、

高電流で作動でき、高寿命で液漏れのない安全性、信頼性に優れた一次電池及び二次電池及び出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で、高寿命で液漏れのない安全性、信頼性に優れる電気二重層コンデンサ及び応答速度が早く、高寿命で液漏れのない信頼性に優れたエレクトロクロミック素子が得られることを見出した。。

【0016】

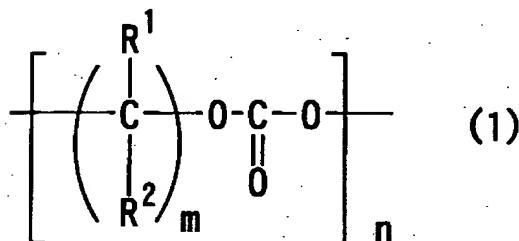
すなわち本発明は、以下の高分子固体電解質、高分子固体電解質用重合性化合物組成物及びこれらを用いた電池、電気二重層コンデンサ、エレクトロクロミック素子を提供する。

【0017】

1) 一般式(1)で表される分岐型カーボネート構造を部分構造として有する高分子化合物及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質、

【0018】

【化6】



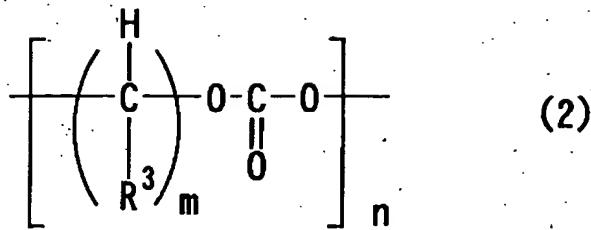
【0019】

(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

2) 一般式(2)で表される分岐型カーボネート構造を部分構造として有する高分子化合物及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質、

【0020】

【化7】



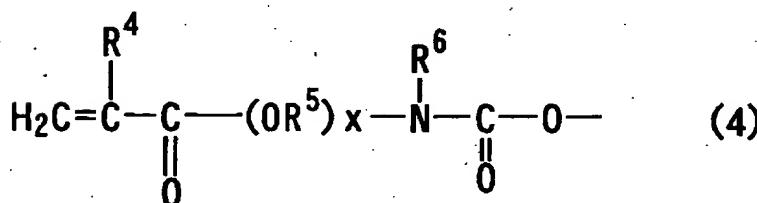
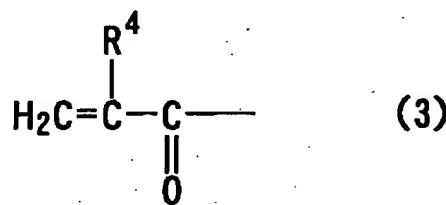
【0021】

(式中、 R^3 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 n は3～10の整数であり、 n は1～500の整数を示す。同一分子中に存在する複数の R^3 、 m 及び n は、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数の R^3 がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

3) 前記1) または2) 記載の分岐型カーボネート構造と下記の一般式(3)及び/または一般式(4)で示される重合性官能基とを有する重合性化合物の重合体である高分子固体電解質、

【0022】

【化8】



【0023】

(式中、 R^4 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し； R^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造

を有するものでもよい。R⁵は2価基を表し、ヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。xは0または1を示す。但し、同一分子中に存在する複数のR⁴、R⁵、R⁶及びxは、同一でも異なってもよい。)

4) 重合性化合物の重量平均分子量が100以上3000以下である前記3)に記載の高分子固体電解質、

5) 重合性化合物が室温において液体で、その粘度が5000mPa・S(25°C)以下である前記3)または4)に記載の高分子固体電解質、

6) 少なくとも一種の有機溶媒を含む前記1)乃至5)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

7) 前記3)、4)、5)のいずれかに記載の少なくとも一種の重合性化合物及び少なくとも一種の電解質塩を含む高分子固体電解質用重合性組成物、

8) 少なくとも一種の有機溶媒を含む前記7)記載の高分子固体電解質用重合性組成物、

9) 粘度が6.0mPa・S(25°C)以下である前記8)に記載の高分子固体電解質用重合性組成物、

10) 前記7)に記載の重合性組成物を重合して得られる高分子固体電解質、

11) 前記8)に記載の重合性組成物を重合して得られる高分子固体電解質、

12) 前記9)に記載の重合性組成物を重合して得られる高分子固体電解質、

13) 電解質塩がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩から選ばれる少なくとも一種の電解質塩であることを特徴とする前記1)、2)、10)、11)または12)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

14) 電解質塩がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩から選ばれる少なくとも一種の電解質塩であることを特徴とする前記7)、8)または9)のいずれかに記載の高分子固体電解質用重合性組成物、

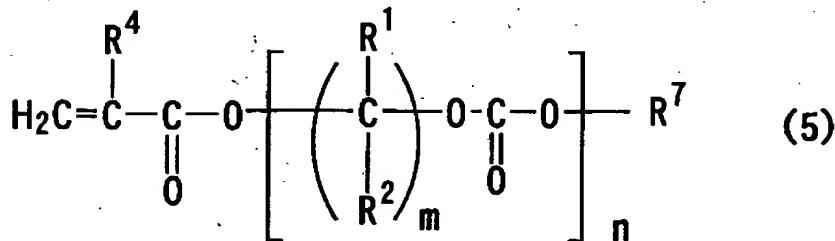
15) 有機溶媒が炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類、アミド類から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒であることを特徴とする前記6)、11)または12)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

【0024】

16) 有機溶媒が炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類、アミド類から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒であることを特徴とする前記8) または9) に記載の高分子固体電解質用重合性組成物、
 17) 前記1) 乃至6)、10) 乃至13) または15) のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電池、
 18) 電解質塩としてLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、またはLiN(A-SO₂)₂ (式中、Aは炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基を表す。) からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いるリチウム一次またはリチウム二次電池であることを特徴とする前記17) 記載の電池、
 19) 前記1) 乃至6)、10) 乃至13) または15) のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ、
 20) 前記1) 乃至6)、10) 乃至13) または15) のいずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とするエレクトロクロミック素子、
 21) 一般式(5)

【0025】

【化9】



【0026】

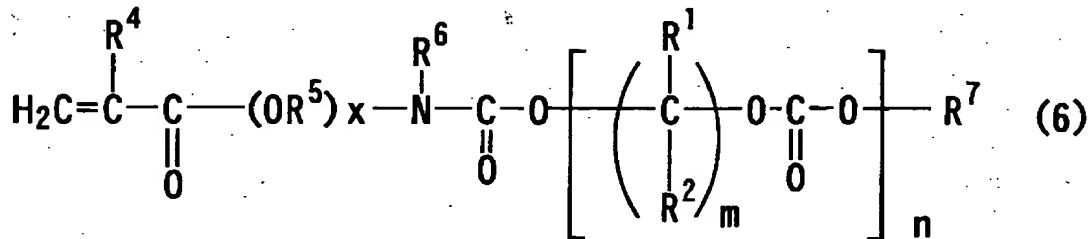
(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。R⁴は水素または炭素数が1～10のアルキル基を表わし、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁷は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または

不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、R⁴、R⁷、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。)で示される重合性化合物、及び

22) 一般式 (6)

【0027】

【化10】



【0028】

(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。xは0または1を示す。R⁴は水素原子または炭素数が1～10のアルキル基を表わし、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁷は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。R⁶は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁷は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。)で示される重合性化合物。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0030】

(高分子固体電解質)

本発明の高分子固体電解質は、基本的には主要構成成分である(a)高分子化合物、及び(b)電解質塩を含んでいる。さらに、(c)有機溶媒、その他無機酸化物等添加物を含んでもよい。以下、各成分について詳述する。

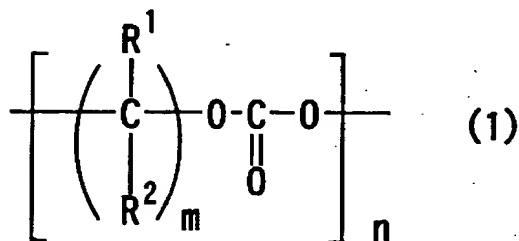
【0031】

(a)高分子化合物

本発明の高分子固体電解質の主要構成成分である高分子化合物は非電子伝導性で各種有機極性溶媒を吸液、保持できるものであり、下記一般式(1)で示される分岐型カーボネート構造を有する架橋及び/または側鎖基が含まれる。

【0032】

【化11】



【0033】

(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

上記一般式でのmが大きすぎると、高分子化合物中のカーボネート基の相対的な割合が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなり好ましくない。また、高分子化合物の疎水性が増加し、各種極性溶媒との相溶性が低下し、好ましくない。また、mが小さすぎると、高分子の柔軟性が低下し、また合成時

の環状副生成物が増えるので好ましくない。好ましいmの値は3~8である。

【0034】

上記一般式のように分岐鎖を持たせると高分子化合物の結晶性を低下させ、融点、ガラス転移点や粘性を低下させる。但し、R¹またはR²の炭素数が多すぎると、高分子化合物の疎水性が増加し、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなり、各種極性溶媒との相溶性が低下し、好ましくない。好ましいR¹またはR²の炭素数としては1~5である。

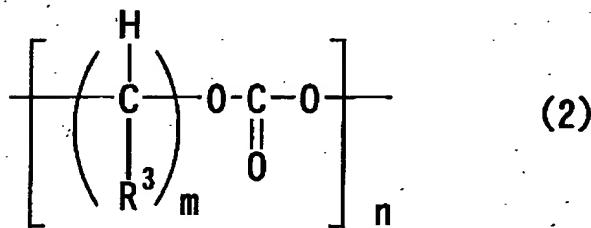
本発明の高分子固体電解質に用いられる高分子中の上記一般式(1)で示されるカーボネート構造の連続した繰り返し数nは1~500の範囲である。

【0035】

また、本発明の高分子化合物は一般式(2)で表される分岐型カーボネート構造を有する架橋及び/または側鎖基が含まれる。

【0036】

【化12】



【0037】

(式中、R³は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3~10の整数であり、nは1~500の整数を示す。同一分子中に存在する複数のR³、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR³がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

上記一般式でのmが大きすぎると、高分子化合物中のカーボネート基の相対的な割合が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなり好ましくない。また、高分子化合物の疎水性が増加し、各種極性溶媒との相溶性が低下し、

好ましくない。また、mが小さすぎると、高分子の柔軟性が低下し、また合成時の環状副生成物が増えるので好ましくない。好ましいmの値は3~8である。

【0038】

上記一般式のように分岐鎖を持たせると高分子化合物の結晶性を低下させ、融点、ガラス転移点や粘性を低下させる。但し、R³の炭素数が多すぎると、高分子化合物の疎水性が増加し、誘電率が低下し、電解質塩が解離にくくなり、各種極性溶媒との相溶性が低下し、好ましくない。好ましいR³の炭素数としては1~5である。

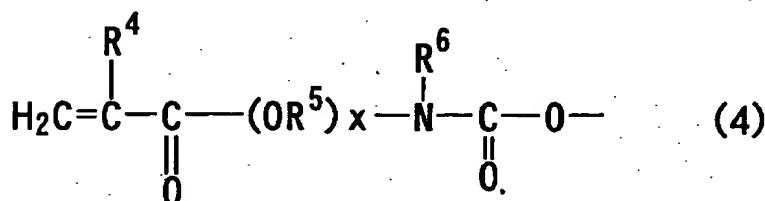
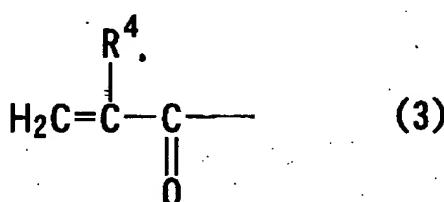
本発明の高分子固体電解質に用いられる高分子中の上記一般式(2)で示されるカーボネット構造の連続した繰り返し数nは1~500の範囲である。

【0039】

本発明の高分子固体電解質に用いられる高分子としては、
(A) 一般式(1)または(2)で示されるカーボネット構造を有し、かつ下記一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基

【0040】

【化13】



【0041】

(式中、R⁴は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表し；R⁶は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁵は2価基を表し、ヘテロ原子を含んでいてもよく、

直鎖状、分歧状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。×は0または1を示す。但し、同一分子中に存在する複数のR⁴、R⁵、R⁶及び×は、同一でも異なってもよい。)

を有する少なくとも一種の重合性化合物を重合することにより得られる重合体が、高分子固体電解質としての加工や各種電気化学素子に用いられる電極との複合が容易であり好ましい。

【0042】

ここで、一般式(3)及び/または(4)で表される官能基を1つしか有さない化合物を重合してできる高分子は、架橋構造を有しておらず膜強度不足のため、薄膜にすると短絡する場合がある。したがって、一般式(3)及び/または(4)で表される官能基を2つ以上有する多官能性重合性化合物と共に重合し架橋させるか、一般式(3)及び/または(4)で表される官能基を2つ以上有する多官能性重合性化合物から得られる高分子と併用することが好ましい。但し、低粘性化を目的とした場合には、官能基を一つ有する単官能性重合性化合物の低分子量体をできるだけ多く用いた方が、重合後の架橋密度が増加せずに低粘性化できるので好ましい。単官能性重合性化合物の混合量としては、分子量や構造により一概に限定できないが、全重合性化合物の20質量%以上90質量%以下が好ましく、40質量%以上85質量%以下がさらに好ましい。

【0043】

また、本発明の高分子固体電解質に用いられる高分子としては、
(B) 前記一般式(3)及び/または一般式(4)で示される重合性官能基を有する少なくとも一種の重合性化合物と、該重合性化合物と共に重合する官能基と前記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有する少なくとも一種の重合性化合物を共重合することにより得られる共重合体、

あるいは、(C) 前記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有する少なくとも一種の高分子化合物と一般式(3)及び/または一般式(4)で示される重合性官能基を有する少なくとも一種の重合性化合物を重合することにより得られる重合体との混合物も用いることができる。

本発明の高分子固体電解質に用いられる上記重合性化合物は室温で液体でその

粘度は低い方が、重合性化合物単独または電解質等と混合した重合性組成物を重合して高分子固体電解質とする場合の加工性や電気化学素子内に注入して重合する場合の含浸性に関して有利である。本発明の高分子固体電解質に用いられる重合性化合物の好ましい粘度としては25℃で10000mPa·s以下であり、5000mPa·sが特に好ましい。

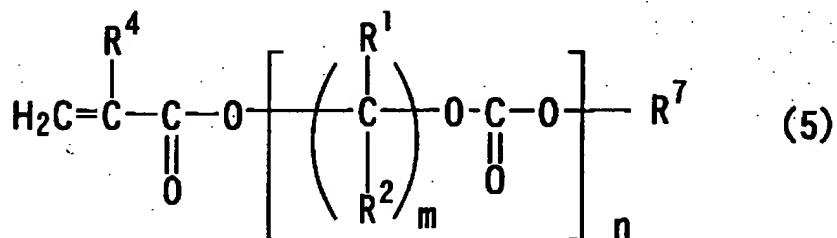
【0044】

本発明の高分子固体電解質に用いられる上記重合性化合物の分子量はできるだけ小さい方が低粘度となる傾向にあり好ましいが、小さすぎると重合後の架橋密度の増加や結晶性の上昇等で、高分子固体電解質としてのイオン伝導度の温度特性や、各種電気化学素子材料との接触性が低下し好ましくない。粘度は分子量だけでなく、分岐鎖等の構造も影響するので、本発明の高分子固体電解質に用いられる重合性化合物の好ましい分子量としては100以上3000以下であり、150以上1500以下が特に好ましい。

前記(A)に属する具体的な重合性化合物としては、例えば以下の一般式(5)あるいは(6)で示される化合物が挙げられる。

【0045】

【化14】



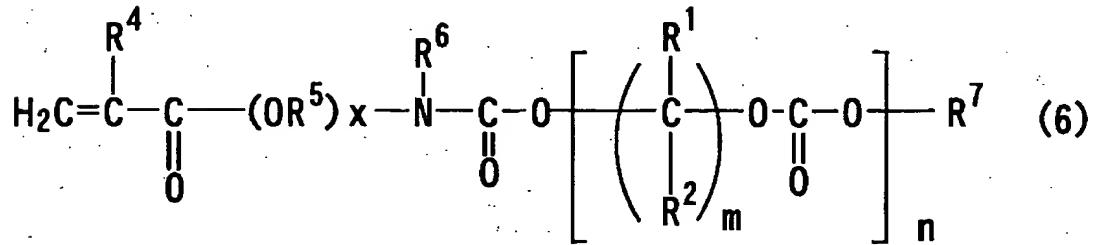
【0046】

(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。R⁴は水素または炭素数が10以下のアルキル基を表わし、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁷は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または

不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、R⁴、R⁷、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

【0047】

【化15】



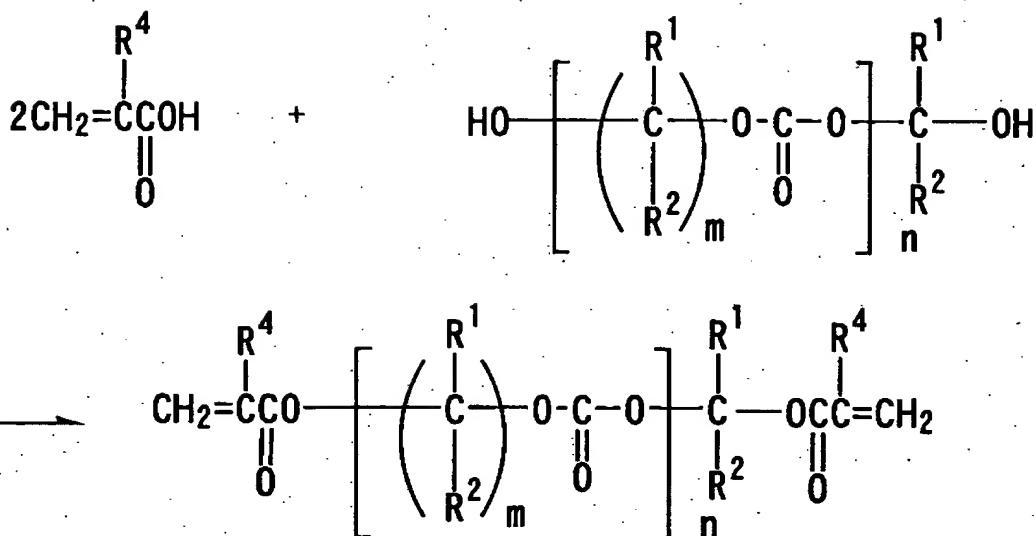
【0048】

(式中、R¹、R²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。mは3～10の整数であり、nは1～500の整数を示す。xは0または1を示す。R⁴は水素原子または炭素数が10以下のアルキル基を表わし、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁷は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。R⁶は水素原子、炭素数10以下のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。R⁷は炭素数が1～30の鎖状、分岐状及び/または環状のヘテロ原子及び/または不飽和結合を含んでもよい有機基を表す。同一分子中に存在する複数のR¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、m及びnは、同一でも異なってもよい。但し、同一分子中に存在する複数のR¹及びR²がすべて同時に水素原子の場合を除く。)

一般式(1)で示されるカーボネート構造と一般式(3)で示される重合性官能基とを有する重合性化合物を合成する方法に特に制限はないが、例えば、アクリル酸等の重合性官能基を有する酸と末端にヒドロキシル基を有するカーボネートオールとを以下のように酸触媒等の存在下で脱水縮合させることにより容易に得られる。

【0049】

【化16】



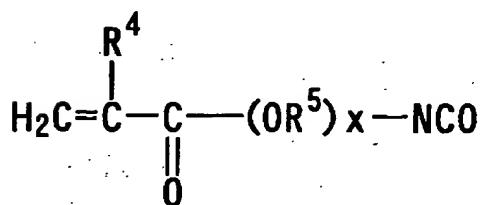
式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 m 及び n は一般式(5)と同じ意味を表す。

【0050】

一般式(1)で示されるカーボネート構造と一般式(4)で示される重合性官能基とを有する重合性化合物を合成する方法に特に制限はないが、例えば、

【0051】

【化17】

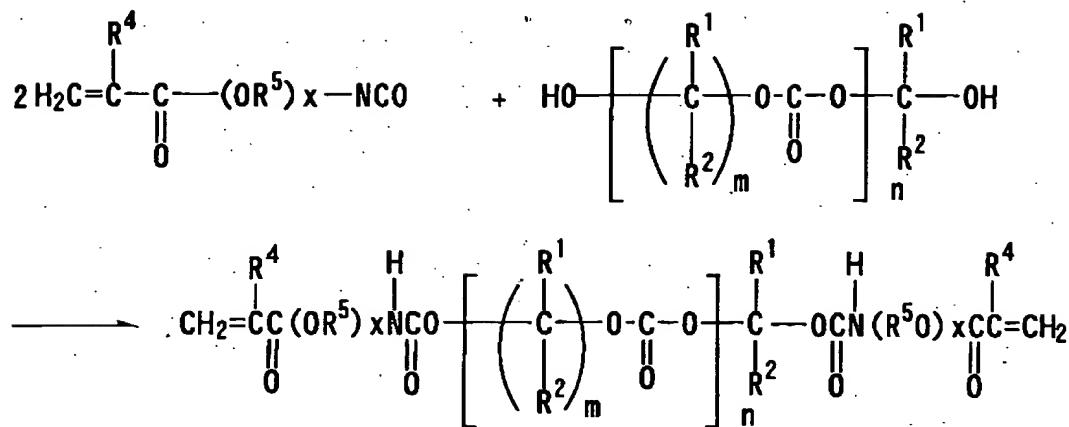


【0052】

で示されるアクリロイル系イソシアネート化合物と末端にヒドロキシル基を有するカーボネートオールとを以下のようにウレタン化反応触媒存在下で反応させることにより容易に得ることができる。

【0053】

【化18】



式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 及び n 、 m 、 x は一般式(6)と同じ意味を表す。

【0054】

前記一般式(4)で示される重合性官能基を有する化合物を重合して得られる高分子化合物は、ウレタン基を含んでおり、誘電率が高くなり、高分子固体電解質とした場合のイオン伝導度が高くなるため好ましい。さらに、一般式(4)で示される重合性官能基を有する化合物は重合性が良好で、薄膜にしたときの膜強度も大きく電解液の包含能力も高くなり好ましい。

【0055】

本発明の高分子固体電解質で用いる高分子を得る為に好適な一般式(1)で示されるカーボネート構造を有し、かつ一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する重合性化合物は、重合開始剤の存在下、重合して高分子固体電解質を形成する。これら重合性化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またはこれら重合性化合物の少なくとも一種と他の重合性化合物とを共重合させて用いてもよい。

【0056】

前記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有し、かつ一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する重合性化合物と共に重合可能な他の重合性化合物としては、特に制限はない。例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、各種ウレタンア

リレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系化合物、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルアミド系化合物、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルを挙げができる。これらの中で好ましいのは、(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレートである。

【0057】

本発明の高分子固体電解質に用いる高分子としては、前記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有し、かつ一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体及び/または前記重合性化合物を共重合成分とする共重合体と、他の高分子との混合物であってもよい。混合する他の高分子としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類、ポリスチレン、ポリフオスファゼン類、ポリシロキサンあるいはポリシラン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のポリマーが挙げられる。

前記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有する高分子由来の構造単位の量は、前記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有し、かつ一般式(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を有する重合性化合物を単独重合するか、その他の共重合成分と共に重合するか、さらに他の高分子を混合するかにより、あるいはそれらの種類により異なる為、一概にはいえないが、高分子固体電解質に用いたときのイオン伝導度及び膜強度、耐熱性、電流特性を考慮すると、高分子成分全量に対し50質量%以上含有することが好ましく、さらには70質量%以上含有することが好ましい。

【0058】

前記一般式(1)で示されるカーボネート構造を有し、かつ一般式(3)及び

/または(4)で示される重合性官能基を有する重合性化合物の重合は、官能基であるアクリロイル基もしくはメタクリロイル基の重合性を利用した一般的な方法で行うことができる。すなわち、前記重合性化合物単独、あるいは重合性化合物と他の前記共重合可能な重合性化合物と他の前記共重合可能な重合性化合物の混合物に、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド(BPO)等のラジカル重合触媒、 CF_3COOH 等のプロトン酸、 BF_3 、 AlCl_3 等のルイス酸等のカチオン重合触媒、あるいはブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、リチウムアルコキシド等のアニオン重合触媒を用いて、ラジカル重合、カチオン重合あるいはアニオン重合させることができる。また、重合性化合物または重合性混合物は膜状等の形に成型後や各種電極材料に注入、含浸後に重合させることも可能である。

【0059】

(b) 電解質塩

本発明で用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしてイオンを含んだ電解質を用いればよいが、高分子固体電解質中の解離定数が大きいことが望ましく、 LiCF_3SO_3 、 NaCF_3SO_3 、 KCF_3SO_3 などのトリフロロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ などのパーフロロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩、 LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 などのヘキサフロロ磷酸のアルカリ金属塩、 LiClO_4 、 NaClO_4 などの過塩素酸アルカリ金属塩、 LiBF_4 、 NaBF_4 などのテトラフロロ硼酸塩、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaAsF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩などが例示される。アンモニウム塩としては過塩素酸テトラエチルアンモニウムなどの過塩素酸の四級アンモニウム塩、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ などのテトラフロロ硼酸の四級アンモニウム塩、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ などの四級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}\cdot\text{BF}_4$ などの四級ホスホニウム塩などが例示される。これら電解質の中では、有機溶媒中の溶解性、イオン伝導度から、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、パーフロロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩や四級アンモニウム

塩が好ましい。

【0060】

本発明の高分子固体電解質中の高分子成分と電解質塩の複合比は、高分子の重量に対し、電解質0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%が特に好ましい。複合に用いる電解質が50質量%以上の比率で存在すると、イオンの移動が大きく阻害され、逆に0.1質量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0061】

(c) 有機溶媒

本発明の高分子固体電解質中に有機溶媒が含有されていると、高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上するので好ましい。使用できる有機溶媒としては、本発明の高分子固体電解質に用いる一般式(1)で表されるカーボネット構造を有する高分子との相溶性が良好で、誘電率が大きく、電解質塩(b)の溶解性が高く、沸点が60℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。さらに、含有水分量が低い有機溶媒(非水有機溶媒)がより好ましい。

【0062】

そのような溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、クラウンエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネット、メチルエチルカーボネット、炭酸ビニレン等の炭酸エステル類；プロピオン酸メチルや蟻酸メチル等の脂肪族エステル類；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；スルホラン等の硫黄化合物、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類が好ましく、カーボネット類が特に好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上混合した混合溶媒として用いても良い。

【0063】

有機溶媒の添加量は多いほどその高分子固体電解質のイオン伝導度が向上する。このため、一般的にはその含有量を増やすことが望ましいが、反面、添加量が過剰であると、硬化性や成膜性、高分子固体電解質としての保液性や機械強度等が損なわれる。好ましい添加量としては、本発明の高分子固体電解質に用いる高分子質量の2倍から20倍量で、3倍から12倍量以下が特に好ましい。

【0064】

(d)無機酸化物

以上、本発明の高分子固体電解質の構成成分を列挙したが、本発明の目的を損なわない限り、他の成分を添加することも可能である。

【0065】

例えば、各種無機酸化物微粒子を添加した複合電解質としても使用でき、そうすることにより強度、膜厚均一性が改善するばかりでなく、無機酸化物と高分子間に微細な空孔が生じることになり、特に溶媒を添加した場合には空孔内にフリーの電解液が複合電解質内に分散することになり、強度改善効果を損ねることなく、逆にイオン伝導度、移動度を増加させることもできる。

【0066】

使用する無機酸化物微粒子としては非電子伝導性、電気化学的に安定なものが選ばれる。またイオン伝導性で有ればさらに好ましい。具体的には α 、 β 、 γ -アルミナ、シリカ、チタニア、マグネシア、ハイドロタルサイト等のイオン伝導性または非電導性セラミックス微粒子が挙げられる。

【0067】

高分子固体電解質中の電解質含有液の保有量を多くし、イオン伝導性、移動度を増加させるという目的では、無機酸化物微粒子の比表面積はできるだけ大きいことが好ましく、BET法で $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。このような無機酸化物微粒子の結晶粒子径としては重合性組成物と混合できれば特に限定はないが、大きさ(平均結晶粒径)としては $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0068】

また、形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものを用いることができる。

【0069】

無機酸化物微粒子の添加量は多すぎると逆に高分子固体電解質の強度やイオン伝導性を低下させたり、成膜しづらくなるという問題を生じる。従って好ましい添加量としては、高分子固体電解質に対して50質量%以下が好ましく、0.1から30質量%の範囲が特に好ましい。

【0070】

[高分子固体電解質の製造方法]

本発明の高分子固体電解質は、前記重合性化合物の少なくとも一種から得られる重合体、あるいは前記重合性化合物を共重合成分とする共重合体を、例えばフィルム状に形成した後重合し、有機溶媒に溶解した電解質塩と接触させることにより製造するか、または前記重合性化合物とその他の成分とからなる重合性組成物を調製し、例えばフィルム状に成型した後、重合することにより製造することができる。

【0071】

後者の方法を具体的に示せば、前記重合性化合物の少なくとも一種とアルカリ金属塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩または遷移金属塩のごとき少なくとも一種の電解質塩とを混合し、所望により、他の重合性化合物、可塑剤、有機溶媒及び／または無機酸化物を添加混合した重合性組成物を調製した後、フィルム状に成型して、前記開始剤の存在下あるいは非存在下に、加熱及び／または活性光線照射等により重合させ、本発明の高分子固体電解質を得る。この方法によれば、加工面での自由度が広がり、応用上の大きなメリットとなる。

【0072】

重合性組成物の好ましい加熱硬化条件としては、所望する成形温度、重合性化合物の種類や硬化性、溶剤の沸点などに応じて熱重合開始剤を選択し、その開始剤の活性酸素量が半分になる半減期に要する温度（半減期温度）を参考に決めることが出来る。熱重合開始剤の半減期と活性化エネルギーを目安に硬化温度と硬

化速度を決めれば良く、例えば10時間半減期に要する温度で表せば、室温から100°C以下であり、特に40°C以上70°C以下が好ましい。

【0073】

活性光線照射により重合させる場合には、重合性化合物の種類によるが、例えば、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン等の開始剤を使用して、数mW以上の紫外光または重合を阻害しない溶媒であればよく、例えばγ線、電子線等を照射して重合させることができる。

【0074】

なお、本発明の高分子固体電解質は、例えば、各種多孔性高分子フィルムと複合して複合電解質として使用し、強度改善、膜厚均一性や電極間の短絡防止を行うことも可能である。但し、使用する高分子の種類、フィルム形状、複合割合によっては電解液吸液後のセパレータとしてのイオン伝導度の低下や安定性の悪化を招くので、適したものを選ぶ必要がある。使用するフィルムとしてはポリプロピレン製不織布やポリエチレン製ネットのような網状ポリオレフィンシート等の多孔性ポリオレフィンシート、セルガード（商品名）等のポリオレフィン製マイクロポーラスフィルム、ナイロン不織布、ガラス纖維、セラミックス纖維などが用いられ、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましい。

【0075】

複合する多孔性高分子フィルムの空孔率としては10～95%程度、厚みは1～200μm程度あれば良いが、強度の許す限りできるだけ空孔率の大きいものが良く、好ましい空孔率は40～95%の範囲であり、好ましい厚みは5～50μmの範囲である。

複合方法に特に制限はないが、例えば、前記重合性化合物の少なくとも一種、またはこれに少なくとも一種の電解質塩、場合によっては、さらに他の成分を添加混合してなる重合性組成物を多孔性高分子フィルムに含浸後に（メタ）アクリロイル系化合物を重合することにより、均一に複合でき、膜厚の制御も簡便である。

【0076】

本発明の高分子固体電解質の使用態様に関しては、以下、電池及び電気二重層

コンデンサ及びエレクトロクロミック素子に関連してより具体的に説明する。

【0077】

【3】電池及びその製造方法

本発明の電池として、薄膜固体電池の一例の概略断面図を図1に示す。図中、1は正極、2は多孔性セパレータ、3は負極、4は集電体、5は熱融着高分子フィルム、6は素子ケース、7は高分子固体電解質である。

【0078】

本発明の電池の構成において、正極1に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質（正極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られる。このような電極活物質の中では、充填密度が高く体積容量密度が高くなるという点で、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

【0079】

この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学」第22巻、第574頁（1954年）に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 Li_xCO_2 や $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の形でLi元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このようにLi元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的にLiイオンを挿入する方法や、米国特許第4,357,215号に記載されているように、 Li_2CO_3 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0080】

また柔軟で、薄膜にしやすいという点では、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及び

その誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレノフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。

また、炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、C60、C70等のフラーレン類等が挙げられる。

【0081】

本発明の電池の負極3に用いる負極活物質としては、前述のアルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料、金属酸化物や金属カルコゲナイトのようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような負極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム／アルミニウム金属、リチウム／鉛合金、リチウム／アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また炭素材料もリチウムイオンを吸蔵した場合、低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出できる材料としては、酸化錫のような無機化合物、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、C60、C70等のフラーレン類等が挙げられる。

【0082】

集電体4は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。

【0083】

本発明の電池の製造方法の一例について説明する。

集電体上に成型した正極シート1、負極シート3を多孔性セパレータ2を介してお互いに接触しないようにアルミラミネット製素子ケース6内に入る。次に

本発明の高分子固体電解質となりうる熱重合開始剤を添加した重合性組成物を注入含浸させる。その後、開口部を熱融着高分子フィルム5を介して封口した後、電池内の重合性組成物を過熱により硬化させ、正極1、負極3、セパレータ2、高分子固体電解質7が均一に密着した図1に示すような薄型固体電池が得られる。なお、前記素子ケースはアルミラミネートに限らず、SUS等の金属、ポリプロピレン等の樹脂、絶縁性ガラス等のセラミックス等目的にあったものを用い特に限定されるものでもなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他のいかなる形状でもよい。

【0084】

本発明の高分子固体電解質を含む電池は前記重合性組成物を正極1及び/または負極3に含浸硬化させ、さらにどちらか一方の電極上に前記重合性組成物を均一な厚みとなるように塗布後、前述した方法で硬化することにより、高分子固体電解質膜7を電極上形成する方法を探ってもよい。ついでもう一方の電極を高分子固体電解質膜層に張り合わせ、アルミラミネート製素子ケース6内に入れる。次に開口部を熱融着高分子フィルム5を介して封口し、図1に示すような薄型固体電池が得られる。この場合、電極上に形成した高分子固体電解質膜の機械的強度が問題なければ、多孔性セパレータは必要ではない。

【0085】

[4] 電気二重層コンデンサ及びその製造方法

次に本発明の電気二重層コンデンサについて説明する。

本発明によれば、本発明の前記高分子固体電解質を用いることにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、あるいは加工性、寿命、信頼性に優れた電気二重層コンデンサが提供される。

【0086】

本発明の電気二重層コンデンサの一例の概略断面図を図2に示す。この例は、大きさ約1cm×1cm、厚み約0.5mmの薄型セルで、11は集電体であり、集電体の内側には一対の分極性電極8、10が配置されており、その間に本発明の高分子固体電解質膜14が複合された多孔性セパレータ9が配置されている。

13は素子ケース、12は熱融着高分子フィルムである。

【0087】

分極性電極8、10は、炭素材料等の分極性材料からなる電極であれば良く、比表面積が大きければ特に制限はない。比表面積の大きいほど電気二重層の容量が大きくなり好ましい。例えば、ファーネスブラック、サーマルブラック（アセチレンブラックを含む）、チャンネルブラック等のカーボンブラック類や、椰子がら炭等の活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法で製造したいわゆる熱分解黒鉛、ポリアセン及びC60、C70を挙げることができる。

【0088】

集電体11は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。

【0089】

電気二重層コンデンサの形状としては、図2のようなシート型のほかに、コイン型、あるいは分極性電極、高分子固体電解質のシート状積層体を円筒状に捲回し、円筒管状のコンデンサ構成用構造体に入れ、封止して製造された円筒型等であっても良い。

【0090】

本発明の電気二重層コンデンサに用いる電解質の種類は特に限定されるものではなく、電荷キャリアーとしたいイオンを含んだ化合物を用いればよいが、高分子固体電解質中の解離定数が大きく、分極性電極と電気二重層を形成しやすいイオンを含むことが望ましい。このような化合物としては、 $(CH_3)_4NBF_4$ 、 $(CH_3CH_2)_4NCLO_4$ 等の四級アンモニウム塩、 $AgClO_4$ 等の遷移金属塩、 $(CH_3)_4PBf_4$ 等の四級ホスホニウム塩、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiAsF_6$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 NaI 、 $NaBF_4$ 、 $NaAsF_6$ 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 等のアルカリ金属塩、パラトルエンスルホン酸等の有機酸及びその塩、塩酸、硫酸等の無機酸等が挙げられる。この中で、出力電圧が高く取れ、解離定数が大きいという点から、四級アンモニウム塩、四級ホスホ

ニウム塩、アルカリ金属塩が好ましい。四級アンモニウム塩の中では、 $(\text{CH}_3\text{C}\text{H}_2)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\text{B}\text{F}_4$ のような、アンモニウムイオンの窒素上の置換基が異なっているものが、高分子固体電解質への溶解性あるいは解離定数が大きいという点から好ましい。

【0091】

次に本発明の電気二重層コンデンサの製造方法の一例について説明する。

2個の集電体11上に塗布成型した分極性電極シート8、10を多孔性セパレータ9を介してお互いに接触しないように、アルミラミネート製素子ケース13内に入れる。次に本発明の高分子固体電解質となりうる熱重合開始剤を添加した重合性組成物を注入含浸させる。その後、開口部を熱融着高分子フィルム12を介して封口した後、電池内の重合性組成物を加熱により硬化させ、分極性電極8、10、多孔性セパレータ9、高分子固体電解質14が均一に密着した図2に示すような薄型固体電気二重層コンデンサが得られる。なお、前記素子ケースはアルミラミネートに限らず、SUS等の金属、ポリプロピレン等の樹脂、絶縁性ガラス等のセラミックス等目的にあったものを用い特に限定されるものではない。

【0092】

[5] エレクトロクロミック素子 (ECD) 及びその製造方法

本発明のECDの一例として、面積1.5×1.5cmの薄膜固体ECDの断面図を図3に示す。図中15は透明電導性電極で、その上にエレクトロクロミック (EC) 層16が成膜されており、さらにその上に高分子固体電解質膜17が配置されている。18は対向電極であり、19は絶縁性フィルムスペーサ、20は絶縁性樹脂封口剤、21はリード線である。

【0093】

本発明のECDの構成において、EC層16としては、酸化還元による色変化が可逆的に行われるものであればよく、代表例としては、酸化タンゲステン等の金属酸化物、金属硫化物、ビオロゲン誘導体及びそのポリマー、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン等の導電性高分子等が挙げられる。

【0094】

透明電導性電極15は電子伝導性が高く、かつ電気化学的に耐食性があり、できれば柔軟性のあるものが好ましく、金等の金属、酸化インジウム等の電導性酸化物、導電性高分子をポリカーボネートやポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート等の透明性高分子またはガラス板上に薄膜化もしくは複合したものが用いられる。

【0095】

対抗電極としては、EC層のイオンの動きに伴い、イオンを可逆的に出し入れできるもので、EC層の色変化が明瞭となるように淡色のものが好ましい。そのような材料は、EC層との組合せもあり特に限定されないが、例えば金属酸化物、金属硫化物等のインターカレーション化合物、導電性高分子、水素吸蔵合金、アルカリ金属及びその合金等である。

【0096】

次に本発明のECDの製造例について説明する。

EC層16と対向電極18が接触しないように電極端部に設置したできるだけ薄い絶縁性フィルムスペーサ19を介して貼り合わせる。次に本発明の高分子固体電解質となりうる熱重合開始剤を添加した重合性組成物を電極間に注入含浸させる。その後、開口部を絶縁性樹脂封口剤20で封口した後、ECD内の重合性組成物を加熱により硬化させ、EC層16、高分子固体電解質17、対向電極18が均一に密着した図3に示すような固体ECDが得られる。

【0097】

粘度の測定法は、JIS K7117に記載されている方法に準拠して回転粘度計により求めることができ、回転粘度計は回転速度を変えることで、幾通りものずり速度で測定する事ができる。また、回転数を一定にして長時間の連続測定を行い、粘度の経時変化を追跡できる。

測定には装置として、トキメック製B型粘度計を用い、JIS Z 8809に基づき、粘度計校正用標準液で校正して使用した。測定はアルゴン雰囲気中で25°Cで行った。

【0098】

【実施例】

以下に本発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

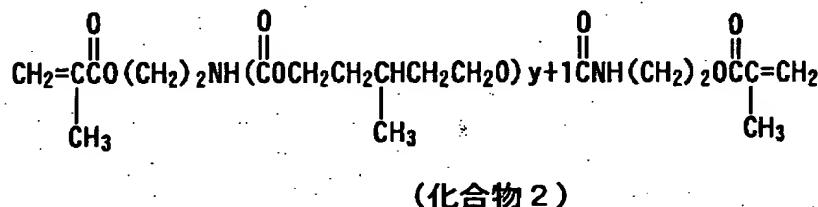
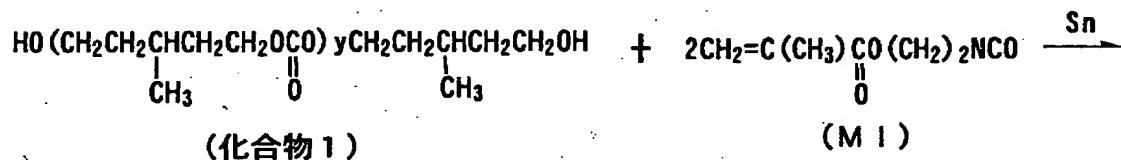
【0099】

実施例1：重合性化合物（化合物2）の合成

下記の反応式にしたがい、カーボネートジオール（日本ポリウレタン製、重量平均分子量500）：化合物1とイソシアネート基を有するメタクリレート：M I（昭和電工製）とを反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物2）を得た。

【0100】

【化19】



【0101】

すなわち、脱水した化合物1（重量平均分子量500、水酸基価224KOH mg/g、含水量30ppm）50.0g及びM I 32.0gを乾燥空气中で、0.1gのジブチルチジラウレートを添加し、50°Cで約5時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。¹H-NMR、¹³C-NMRから化合物1とM Iが1対2で反応し、赤外吸収スペクトルから化合物1のイソシアネート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物2が生成していることがわかった。GPC分析（gel permeation chromatography）により求めた、化合物2の重量平均分子量は800であり、25°Cの粘度は7000mPa·sであった。

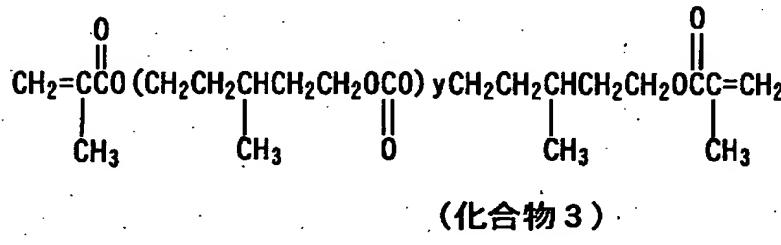
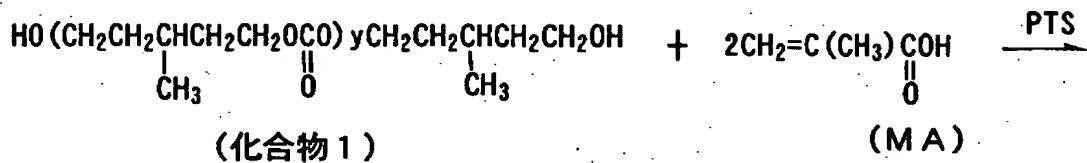
【0102】

実施例2：重合性化合物（化合物3）の合成

下記の反応式にしたがい、化合物1と市販のメタクリル酸：MAと反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物3）を得た。

【0103】

【化20】



【0104】

すなわち、化合物1、50.0 g 及びMA、20.0 g をベンゼン中で2.2 g のp-トルエンスルホン酸(PTS)を添加し、90℃で約10時間反応させた。その後、NaOH水溶液で中和後、水洗、脱水することにより、無色の粘稠液体を得た。¹H-NMR、¹³C-NMRから化合物1とMAが1対2で反応し化合物3が生成していることがわかった。

GPC分析により求めた、この化合物の重量平均分子量は650であり、25℃の粘度は230 mPa·sであった。

【0105】

実施例3：重合性化合物混合物（化合物5と化合物6の混合物）の合成

下記の反応式にしたがい、化合物1と化合物4の混合物（モル比1:1）と市販のアクリル酸：AAと反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物5と化合物6の混合物）を得た。

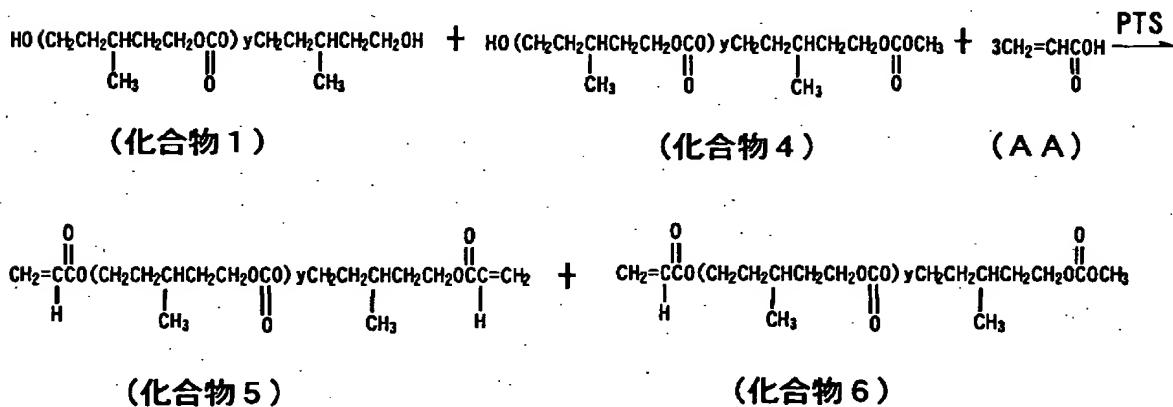
【0106】

すなわち、化合物1と化合物4の1:1モル混合物（重量平均分子量500、水酸基価180KOHmg/g）50.0g及びAA、12.0gをベンゼン中で1.5gのPTSを添加し、90°Cで約10時間反応させた。その後、NaOH水溶液で中和後、水洗、脱水することにより、無色の粘稠液体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ から化合物1と化合物4とAAが1:1:3で反応し化合物5と化合物6の混合物が生成していることがわかった。

GPC分析により求めた、この化合物の重量平均分子量は600であり、25°Cの粘度は70 mPa·sであった。

[0 1 0 7]

【化 2 1】



実施例4：重合性化合物混合物（化合物2と化合物7の混合物）の合成

下記の反応式にしたがい、化合物 1 と化合物 4 の混合物（モル比 1 : 1）と M I (昭和電工製) とを反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物 2 と化合物 7 の混合物）を得た。

[0 1 0 9]

すなわち、脱水した化合物1と化合物4の1:1モル混合物50.0 g及びM I、25.0 gを乾燥空气中で、0.08 gのジブチルチジラウレートを添加し、50°Cで約5時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。

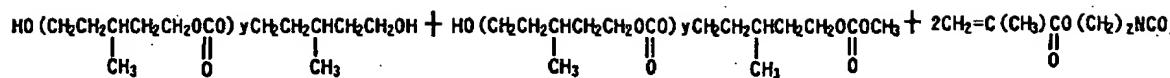
1 H-NMR、¹³C-NMR から化合物 1 と化合物 4 と MI が 1 : 1 : 3 で反応し化合物 2 と化合物 7 の混合物が生成していることがわかった。

GPC分析により求めた、この化合物の重量平均分子量は700であり、25

℃の粘度は360mPa·sであった。

【0110】

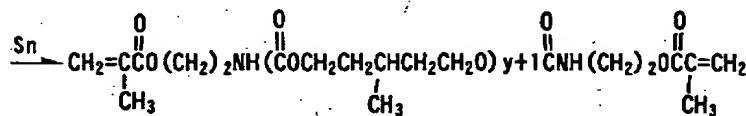
【化22】



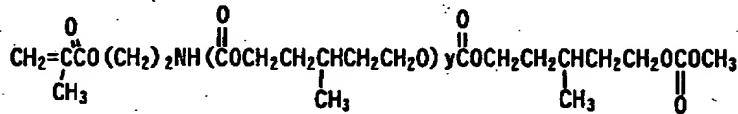
(化合物1)

(化合物4)

(M1)



(化合物2)



(化合物7)

【0111】

実施例5：重合性組成物Aの調製

実施例1で合成した化合物2:1.0gとジエチルカーボネート(DEC):7.0g、エチレンカーボネート(EC):2.0g、LiPF6:1.0g及び重合抑制剤2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(商品名ノフマーMSD;日本油脂(株)製):40mg、熱重合開始剤としてt-ヘキシルパーオキシピバレート(商品名パー-ヘキシルPV;日本油脂(株)製)50mgをアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物Aを得た。この組成物の初期粘度は5.8mPa·s(25℃)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下60℃で60分加熱したところ硬化し、化合物2が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は4.7mS/cm(25℃)であった。

【0112】

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25℃で放置したところ、15時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化し

た。

【0113】

実施例6：重合性組成物Bの調製

化合物2：1.0gの代わりに実施例2で合成した化合物3：1.0gを用い、重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）：40mgを10mgに代えた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Bを得た。この組成物の初期粘度は4.7mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下80°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物3が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は3.8mS/cm(25°C)であった。

【0114】

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、25時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0115】

実施例7：重合性組成物Cの調製

化合物2：1.0gの代わりに実施例3で合成した化合物5と化合物6の混合物：1.0gを用い、重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）：40mgを10mgに代えた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Cを得た。この組成物の初期粘度は4.2mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下80°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物5と化合物6が共重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は4.0mS/cm(25°C)であった。

【0116】

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、30時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0117】

実施例8：重合性組成物Dの調製

化合物2:1.0gの代わりに実施例4で合成した化合物2と化合物7の混合物:1.0gを用いた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Dを得た。この組成物の初期粘度は4.8mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下60°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物2と化合物7が共重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は4.8mS/cm(25°C)であった。

【0118】

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、15時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

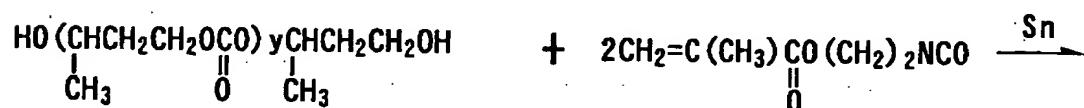
【0119】

実施例9:重合性化合物(化合物8)の合成

下記の反応式にしたがい、カーボネートジオール(日本ポリウレタン製、重量平均分子量500):化合物8とM I(昭和電工製)とを反応させ、以下の手順により、重合性化合物(化合物9)を得た。

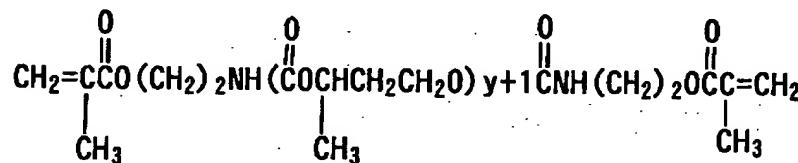
【0120】

【化23】



(化合物8)

(M I)



(化合物9)

【0121】

すなわち、脱水した化合物8(重量平均分子量500、水酸基価224KOHmg/g、含水量30ppm)50.0g及びM I、32.0gを乾燥空气中で、0.1gのジブ

チルチンジラウレートを添加し、50°Cで約5時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ から化合物8とAAが1対2で反応し、赤外吸収スペクトルから化合物8のイソシアナート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物9が生成していることがわかった。GPC分析により求めた、化合物2の重量平均分子量は800であり、25°Cの粘度は3000 mPa·sであった。

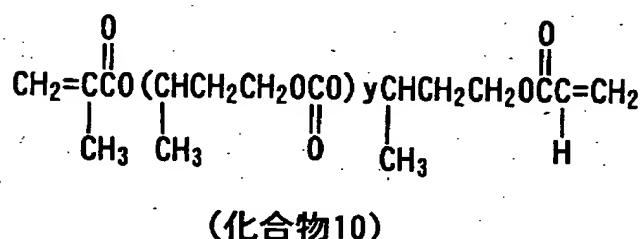
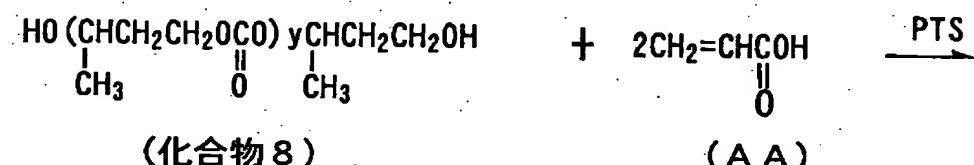
【0122】

実施例10：重合性化合物（化合物10）の合成

下記の反応式にしたがい、化合物8と市販のAAと反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物10）を得た。

【0123】

【化24】



【0124】

すなわち、化合物8、50.0g及びAA、17.0gをベンゼン中で2.2gのPTSを添加し、90°Cで約10時間反応させた。その後、クロロホルムで抽出、脱水することにより、無色の粘稠液体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ から化合物8とAAが1対2で反応し化合物10が生成していることがわかった。

GPC分析により求めた、この化合物の重量平均分子量は650であり、25°Cの粘度は150 mPa·sであった。

【0125】

実施例11：重合性組成物Eの調製

化合物2：1.0gの代わりに実施例9で合成した化合物9：1.0gを用いた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Eを得た。この組成物の初期粘度は5.1mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下60°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物9が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は3.8mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、25時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0126】

実施例12：重合性組成物Fの調製

化合物2：1.0gの代わりに実施例10で合成した化合物10：1.0gを用い、重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）：40mgを5mgに代えた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Fを得た。この組成物の初期粘度は4.4mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下80°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物10が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は3.7mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、30時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

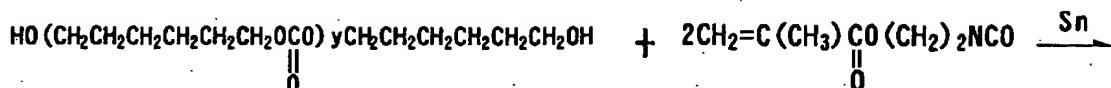
【0127】

比較例1：重合性化合物（化合物12）の合成

下記の反応式にしたがい、カーボネートジオール（日本ポリウレタン製、重量平均分子量500）：化合物11とMI（昭和電工製）とを反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物12）を得た。

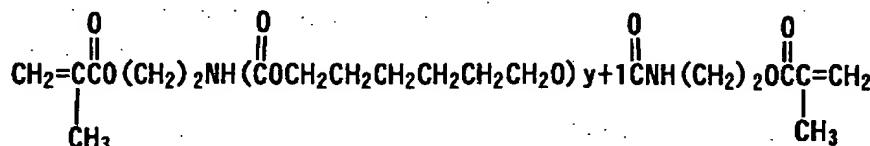
【0128】

【化25】



(化合物11)

(M I)



(化合物12)

【0129】

すなわち、脱水した化合物11（重量平均分子量500、水酸基価224KOHm g/g、含水量30ppm）50.0g及びM I、32.0gを乾燥空气中で、0.1gのジブチルチニジラウレートを添加し、50°Cで約5時間反応させることにより、無色の固体を得た。¹H-NMR、¹³C-NMRから化合物11とM Iが1対2で反応し、赤外吸収スペクトルから化合物11のイソシアナート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物12が生成していることがわかった。GPC分析により求めた、化合物12の重量平均分子量は800であり、25°Cでは固体であり、45°Cでは液体化しその粘度2000mPa·sであった。

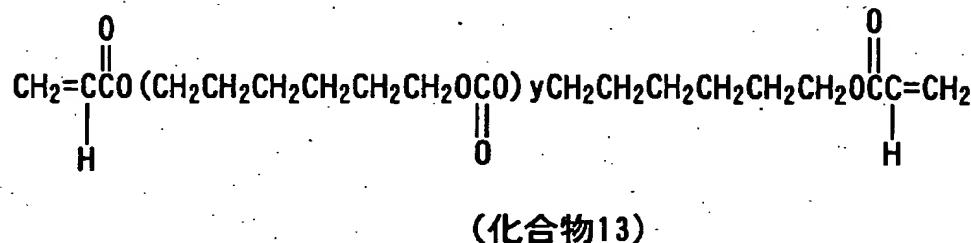
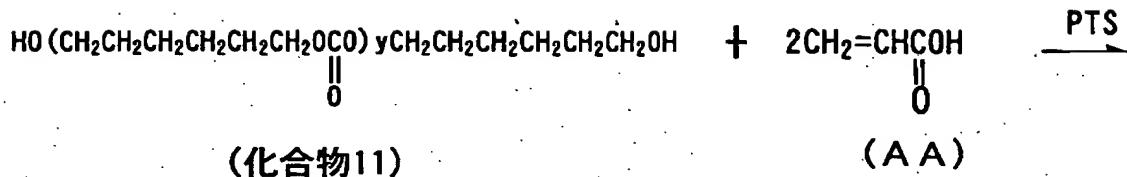
【0130】

比較例2：重合性化合物（化合物13）の合成

下記の反応式にしたがい、化合物11と市販のアクリル酸：AAと反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物13）を得た。

【0131】

【化26】



【0132】

すなわち、化合物11、50.0g及びAA、17.0gをベンゼン中で2.2gのPTSを添加し、90°Cで約10時間反応させた。その後、NaOH水溶液で水洗、脱水することにより、無色の固体を得た。¹H-NMR、¹³C-NMRから化合物1とAAが1対2で反応し化合物13が生成していることがわかった。

GPC分析により求めた、この化合物の重量平均分子量は650であり、25°Cでは固体、45°Cでは液体化し、その粘度は220mPa·sであった。

【0133】

比較例3：重合性化合物（化合物15）の合成

下記の反応式にしたがい、カーボネートジオール（日本ポリウレタン製、重量平均分子量2000）：化合物14とMI（昭和電工製）とを反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物15）を得た。

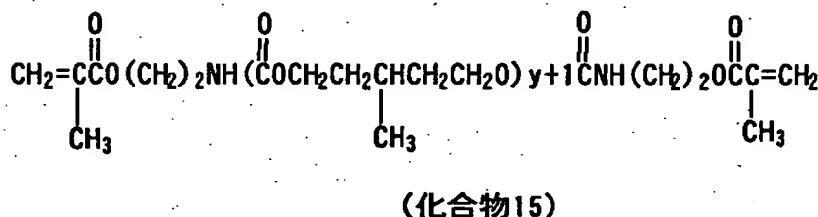
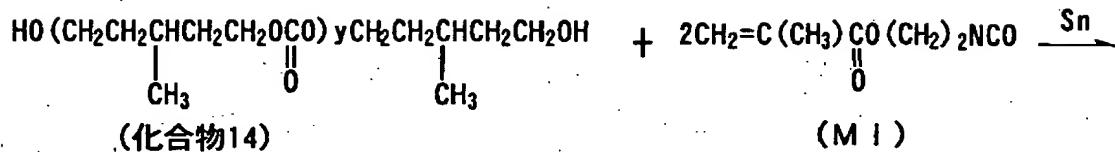
【0134】

すなわち、脱水した化合物14（重量平均分子量2000、水酸基価5.6KOHm/g/g、含水量30ppm）50.0g及びMI、8.0gを乾燥空气中で、0.02gのジブチルチジラウレートを添加し、50°Cで約5時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。¹H-NMR、¹³C-NMRから化合物14とMIが1対2で反応し、赤外吸収スペクトルから化合物14のイソシアナート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物15が生成していることがわかった。GPC分

析により求めた、化合物2の重量平均分子量は2300であり、25℃の粘度は100000mPa·sであった。

【0135】

【化27】



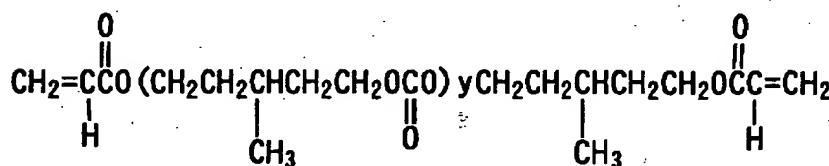
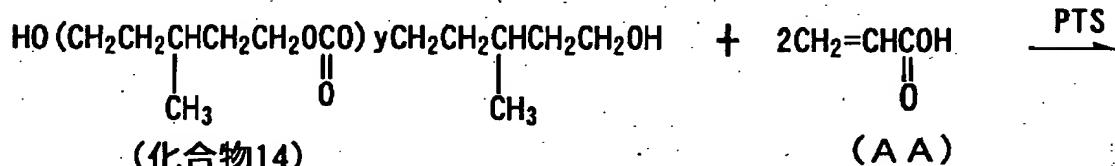
【0136】

比較例4：重合性化合物（化合物16）の合成

下記の反応式にしたがい、化合物14と市販のAAと反応させ、以下の手順により、重合性化合物（化合物16）を得た。

【0137】

【化28】



(化合物16)

【0138】

すなわち、化合物14、50.0g及びAA、4.0gをベンゼン中で0.5gのPTSを添加し、90℃で約5時間反応させた。その後、クロロホルムで抽出、脱水する

ことにより、無色の粘稠液体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ から化合物14とAAが1対2で反応し化合物16が生成していることがわかった。

GPC分析により求めた、この化合物の重量平均分子量は2100であり、25°Cの粘度は2000mPa·sであった。

【0139】

比較例5：重合性組成物Gの調製

化合物2:1.0gの代わりに比較例1で合成した化合物12:1.0gを用いた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Gを得た。この組成物の初期粘度は6.7mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下60°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物12が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度4.2mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、12時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0140】

比較例6：重合性組成物Hの調製

化合物2:1.0gの代わりに比較例2で合成した化合物13:1.0gを用い、重合抑制剤ノフマー-MSD(日本油脂(株)製):40mgを5mgに代えた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Hを得た。この組成物の初期粘度は4.4mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下80°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物13が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は3.4mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、30時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0141】

比較例7：重合性組成物Iの調製

化合物2：1.0gの代わりに比較例3で合成した化合物15：1.0gを用いた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Iを得た。この組成物の初期粘度は7.8mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下60°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物15が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度4.3mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、30時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0142】

比較例8：重合性組成物Jの調製

化合物2：1.0gの代わりに比較例4で合成した化合物16：1.0gを用い、重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）：40mgを5mgに代えた以外は、実施例5と同様の方法で高分子固体電解質用重合性組成物Jを得た。この組成物の初期粘度は5.7mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下80°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物16が重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は3.2mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、30時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0143】

実施例13：コバルト酸リチウム正極の製造

11gのLi₂CO₃と24gのCO₃O₄を良く混合し、酸素雰囲気下、800°Cで24時間加熱後、粉碎することによりLiCO₂粉末を得た。このLiC

○O₂粉末とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比8:1:1で混合し、さらに過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約50μmのアルミ箔上に、約75μmの厚さになるように塗布加圧成形し、コバルト酸リチウム正極シートを得た。このシートを36mm角に切断し、電池用の正極とした。

【0144】

実施例14：黒鉛負極の製造

大阪ガス（株）製MCMB黒鉛、昭和電工（株）製気相法黒鉛纖維（平均纖維径：0.3μm、平均纖維長：2.0μm、2,700℃熱処理品）、ポリフッ化ビニリデンの重量比8.6:0.4:1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約50μmの銅箔上に約85μmの厚さに塗布加圧成形し、黒鉛負極シートを得た。このシートを40mm角に切断し、電池用の負極とした。

【0145】

実施例15：固体状Liイオン二次電池の製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例14で製造したと同様のシート状の黒鉛負極及び実施例13で製造したと同様のシート状のコバルト酸リチウム正極及び42mm角のポリオレフィンマイクロポーラスフィルムを実施例5で調製した重合性組成物A中に室温で6時間静置し含浸させた後、この正極と負極を、マイクロポーラスフィルムを介在させて貼り合わせた。この際、マイクロポーラスフィルムが正負極のエッジ（4辺）からそれぞれ若干はみ出すよう貼り合わせた。ついで、これをPP/A1/PET三層ラミネートで作製した袋（外装体）に入れ、両面から1.1mm厚のガラス板を用いて加圧しながら熱融着で封口後、60℃120分加熱することにより重合性組成物を硬化し、電極及びセパレータ内に高分子固体電解質が複合された固体状電池を得た。

【0146】

この電池を、25℃及び-20℃で、作動電圧2.75~4.2V、電流7mAで充

放電したところ、最大放電容量は32.5mA h、18.8mA hであった。その際の充放電クーロン効率はほぼ100%であった。

また、25°Cで作動電圧2.75~4.2V、充電7mA、放電35mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は30.5mA hで、300サイクルを越えても容量の極端な低下は見られず初期容量の70%以上であった。

【0147】

実施例16~20：固体状Liイオン二次電池の製造

実施例15で用いた重合性組成物Aの代わりに実施例6, 7, 8, 11, 12で調製した重合性組成物B, C, D, E, Fを用いた以外は実施例15と同様にして電極及びセパレータ内に高分子固体電解質が複合された固体状電池を得た。但し、重合性組成物の正極、負極、セパレータへの含浸時間は各粘度にあわせて含浸可能な時間を選んだ。

これら電池を、25°C及び-20°Cで、作動電圧2.75~4.2V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量、充放電クーロン効率は表1のごとくなかった。

また、25°Cで作動電圧2.75~4.2V、充電7mA、放電35mAで充放電を繰り返した場合の最大放電容量、300サイクル時の容量維持率（初期容量に対する割合）は表1のごとくなかった。

【0148】

比較例9~12：固体状Liイオン二次電池の製造

実施例15で用いた重合性組成物Aの代わりに比較例5, 6, 7, 8で調製した重合性組成物G, H, I, Jを用いた以外は実施例15と同様にして各重合性組成物が硬化し、電極及びセパレータ内に高分子固体電解質が複合された固体状電池を得た。但し、重合性組成物の正極、負極、セパレータへの含浸時間は各粘度にあわせて含浸可能な時間を選んだ。

これら電池を、25°C及び-20°Cで、作動電圧2.75~4.2V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は表2のごとくなかった。

また、25°Cで作動電圧2.75~4.2V、充電7mA、放電35mAで充放電

を繰り返した場合のろ、最大放電容量、300サイクル時の容量維持率（初期容量に対する割合）は表2のごとくなつた。

【0149】

【表1】

表1 固体状Liイオン二次電池の性能

実施例	含浸時間 (時間)	7mA放電最大容量(mAh)		25°C・35mA放電容量(mAh) 最大放電容量 300サイクル時容量	
		25°C	-20°C		
15	6	32.5	16.5	30.5	21.4 (70%)
16	4	32.5	18.0	30.0	22.5 (75%)
17	3	32.5	18.5	30.0	21.0 (70%)
18	5	32.5	17.0	31.0	22.3 (72%)
19	5	32.5	17.0	31.0	21.0 (68%)
20	4	32.5	18.0	29.5	22.1 (75%)

【0150】

【表2】

表2 固体状Liイオン二次電池の性能

比較例	含浸時間 (時間)	7mA放電最大容量(mAh)		25°C・35mA放電容量(mAh) 最大放電容量 300サイクル時容量	
		25°C	-20°C		
9	10	30.0	12.0	29.5	19.2 (65%)
10	4	32.5	14.0	26.0	18.2 (70%)
11	15	28.0	12.5	27.0	16.2 (60%)
12	5	30.0	13.5	25.5	15.3 (60%)

【0151】

実施例21：重合性組成物Kの調製

実施例3で合成した化合物5と化合物6の混合物（モル比1:1）:1.0gとプロピレンカーボネート（PC）:9.0g、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート（TEMAFB₄）:2.0g及び重合抑制剤ノフマーM S D（日本油脂（株）製）:20mg、熱重合開始剤パーへキシリ PV（日本油脂（株）

製) 50m g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物 Kを得た。この組成物の初期粘度は6.3mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物 1 g をアルゴン雰囲気下 80°C で 60 分加熱したところ硬化し、化合物 5 と 6 が共重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は14.1mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物 1 g を調製後、アルゴン雰囲気下、25°C で放置したところ、20時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0152】

実施例22：活性炭電極の製造

フェノール樹脂焼成品の水蒸気賦活性炭（比表面積 2230 m²/g、平均粒径 7 μm、細孔容積 0.7 ml/g）、昭和電工（株）製気相法黒鉛纖維（平均纖維径：0.3 μm、平均纖維長：2.0 μm、2,700°C熱処理品）、ポリフッ化ビニリデンの重量比 8.6 : 0.4 : 1.0 の混合物に過剰の N-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約 25 μm のアルミ箔上に約 150 μm の厚さに塗布加圧成形し、活性炭電極シートを得た。このシートを 40 mm 角に切断し、100°C で 10 時間真空乾燥し、電気二重層コンデンサ用活性炭電極 (230.0 mg) を得た。

【0153】

実施例23：固体状電気二重層コンデンサの製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例22で製造した活性炭電極 (230.0 mg、40 mm 角) 2枚、テフロン製マイクロポーラスフィルムセパレータ (42 mm 角、25 μm、三井フロロケミカル製) を実施例21で調製した重合性組成物 K 中に室温で 8 時間静置し含浸させた後、この 2枚の電極を、マイクロポーラスフィルムセパレータを介在させて貼り合わせた。この際、マイクロポーラスフィルムが 2枚の電極のエッジ (4辺) からそれぞれ若干はみ出すよう貼り合わせた。ついで、これを PP/A1/PET 三層ラミネートで作製した袋 (外装体) に入れ、両面から 1.1 mm 厚のガラス板を用いて加圧しながら熱融着

で封口後、60°C 120分加熱することにより重合性組成物を硬化し、電極及びセパレータ内に高分子固体電解質が複合された固体状電気二重層コンデンサを得た。

このコンデンサを、25°C、-20°Cで作動電圧0~2.5V、電流7mAで充放電を行なったところ、最大容量はそれぞれ9.1F、6.6Fであった。また、25°C、14mAで充放電を行ったところ、最大容量は8.9Fで、その後100回充放電を繰り返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0154】

実施例24：重合性組成物Lの調製

実施例3で合成した化合物5と化合物6の混合物（モル比1:1）:1.0gとプロピレンカーボネート（PC）:9.0g、LiBF₄:1.0g及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）:5mg、熱重合開始剤パーへキシルPV（日本油脂（株）製）50mgをアルゴン雰囲気中でよく混合し、高分子固体電解質用重合性組成物Lを得た。この組成物の初期粘度は4.5mPa·s(25°C)であった。この重合性組成物1gをアルゴン雰囲気下80°Cで60分加熱したところ硬化し、化合物5と6が共重合した高分子固体電解質が得られた。この硬化物の赤外スペクトルでの残存二重結合は検出限界で、イオン伝導度は5.0mS/cm(25°C)であった。

また、この重合性組成物1gを調製後、アルゴン雰囲気下、25°Cで放置したところ、25時間後に粘性が急に上昇し、組成物全体の流動性がなくなり固化した。

【0155】

実施例25：WO₃製EC電極の作製

松崎真空（株）製のITOガラスを1.2×1.2cmに切断したものの端部を被覆し、ITO露出部が1×1cmになった電極上に、タンタルをポート材として抵抗加熱法、10⁻⁵~10⁻⁶Torr (1.33×10⁻³~1.33×10⁻⁴Pa) でWO₃の真空蒸着を行い、WO₃電極を得た。得られたWO₃膜の厚みは約1000Å（

1×10^{-7} m)、密度は約 5 g/cm³ であった。

【0156】

実施例26：ポリアニリン（PAn）製EC電極の作製

松崎真空（株）製のITOガラスを 1.2 × 1.2 cm に切断した電極上に、0.5 M アニリンを含む 1 M 塩酸水溶液を電解液として、2 × 2 cm の ITO ガラスを対極として、-0.2 ~ 0.8 V vs. SCE の範囲で、走査速度 0.2 V/秒で電位走査を繰り返すことにより、約 5000 Å の緑色のドープ状態の電解重合 PAn 膜を作製した。次にアンモニア水と蒸留水で充分に洗浄後、ヒドラジンで還元し、100 °C で約 3 時間真空乾燥することにより、白色の脱ドープ状態の PAn 電極を得た。

【0157】

実施例27：エレクトロクロミック素子（ECD）の作製

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例26で製造した PAn 電極（1.2 cm 角）の端部約 1 mm 四方を 10 μm のポリイミドフィルムで、スペーサとして被覆した。次に実施例24で調製した重合性組成物を PAn 電極上に塗布し、さらに実施例25で製造した WO₃ 電極を貼り合わせ、60 °C で 120 分加熱した。次に端部をエポキシ樹脂で封印し、図3に示すような ECD を作製した。この ECD を注入電気量 6 mC/cm²、作動電圧 -2 ~ 2 V で駆動を行ったところ、濃青色/淡青色のエレクトロクロミズムを示した。応答速度は約 100 ms であった。また、この条件で駆動を 200 回繰り返しても色調、応答速度に変化は見られなかった。

【0158】

【発明の効果】

本発明のカーボネット基を主成分とする高分子と電解質塩とを含む高イオン伝導性の高分子固体電解質は、高イオン伝導度で電気化学的安定性、耐久性に優れている。さらに分岐鎖を導入することにより、電気化学素子として使用する場合の加工性や他の材料との複合性にも優れている。特に分岐型カーボネット構造を

有する低分子量の重合性化合物を重合する方法で本発明のカーボネット系高分子固体電解質を得る場合、重合前に各種材料と複合でき、加工性、複合性がさらに改善される。

【0159】

本発明の高分子固体電解質を用いた電池及び電気二重層コンデンサ及びECDは液漏れの危険はなく、長期間の信頼性、安全性に優れたものであり、薄型等形状自由性にも優れている。

【0160】

本発明の電池は、上記高分子固体電解質を用いることにより薄膜化が容易であり、さらに正極及び／または負極及び／またはセパレータの各要素と簡便に複合化できることで、高容量及び高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れる。

【0161】

また、本発明の電池は、固体型としては高容量及び高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性と信頼性に優れた電池であり、ポータブル機器用主電源、バックアップ電源をはじめとする電気製品用電源、電気自動車用、ロードレベリング用大型電源として使用可能である。また、薄膜化が容易にできるので、身分証明書用カード等のペーパー電池としても使用できる。

【0162】

本発明の電気二重層コンデンサは上記高分子固体電解質を用いたことにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で、高寿命で信頼性に優れる。

【0163】

さらに、本発明の電気二重層コンデンサは、従来の固体状電気二重層コンデンサと比較して、高電圧、高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた固体状電気二重層コンデンサである。このため、バックアップ電源だけでなく、小型電池との併用で、各種電気製品用電源として使用可能である。また、薄膜化等の加工性に優れており、従来の固体状電気二重層コンデンサ以外の用途にも利用できる。

【0164】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電池の一態様を示す薄型電池の模式的断面図。

【図2】本発明による固体状電気二重層コンデンサの一態様を示す模式的断面図

【図3】本発明による固体状薄型ECDの一態様を示す模式的断面図。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 多孔性セパレータ
- 3 負極
- 4 集電体
- 5 熱融着高分子フィルム
- 6 素子ケース
- 7 高分子固体電解質

- 8 分極性電極
- 9 多孔性セパレータ
- 10 分極性電極
- 11 集電体
- 12 熱融着高分子フィルム
- 13 素子ケース
- 14 高分子固体電解質

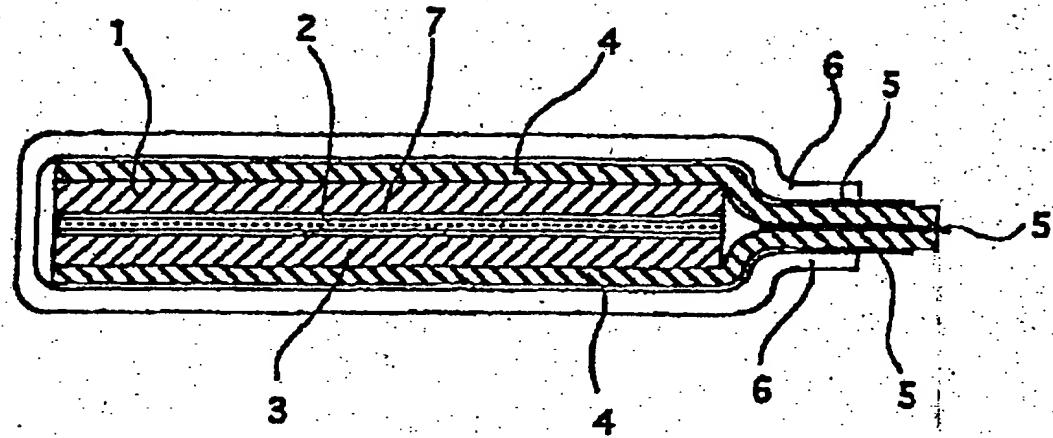
- 15 透明電導性電極
- 16 ECD層
- 17 高分子固体電解質
- 18 対向電極
- 19 絶縁性フィルムスペーサー
- 20 絶縁性樹脂封止剤

特2000-207828

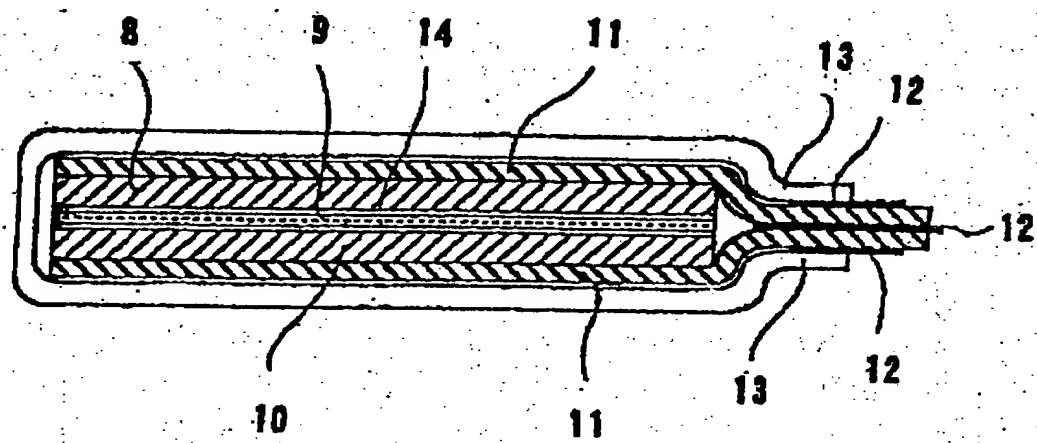
21 リード線

【書類名】図面

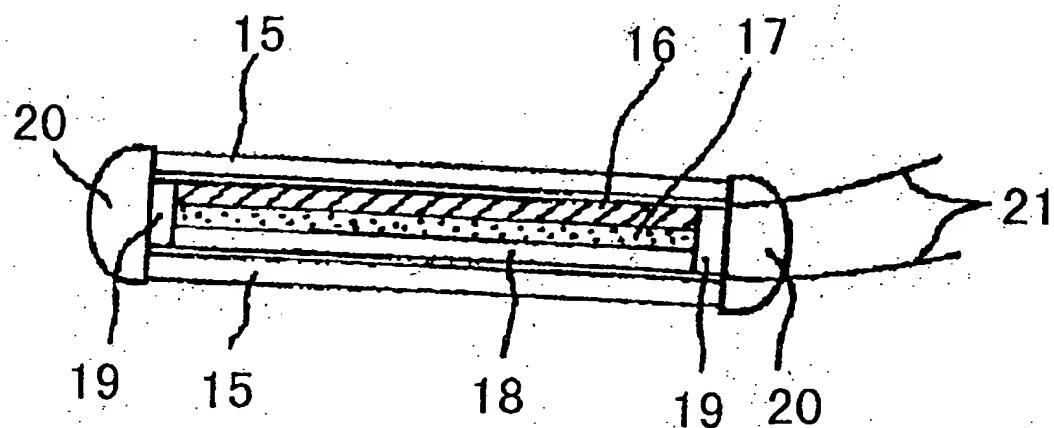
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高イオン伝導性で安定性の良好な高分子固体電解質、そのような高分子固体電解質を得るために低粘性で加工性に優れた重合性組成物、その重合性組成物に用いる低粘性で、重合性、安定性の良好な重合性化合物、高容量、高電流で作動可能であり、高寿命で液漏れのない安全性、信頼性に優れ、安価に製造できる一次電池及び二次電池、並びに出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で高寿命で液漏れのない安全性、信頼性に優れ、安価に製造できる電気二重層コンデンサ、並びに応答速度が速く、高寿命で液漏れのない安全性、信頼性に優れ、安価に製造できるエレクトロクロミック素子の提供。

【解決手段】高誘電率、電気化学的安定範囲の広いカーボネット系高分子に分岐鎖を導入することにより、該カーボネット系高分子を主成分とする加工性、安定性に優れ、高イオン伝導度の高分子固体電解質。

前記高分子固体電解質を用いた固体状一次電池、固体状二次電池、固体状電気二重層コンデンサ及び固体状エレクトロクロミック素子。

【選択図】なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-207828
受付番号	50000862712
書類名	特許願
担当官	寺内 文男 7068
作成日	平成12年 7月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 7月10日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094237
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内
【氏名又は名称】	矢口 平

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社